

## Verfahren zur Trennung von über- bzw. nahekritischen Gemischen

5

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Herstellung von Fettalkoholen, speziell durch Hydrierung der entsprechenden Ester unter über- oder nahekritischen Bedingungen und betrifft ein technisch vereinfachtes und ökonomisch optimiertes Verfahren zur Trennung der komprimierten Gasgemische.

10

### Stand der Technik

15 Nach dem Stand der Technik werden Fettalkohole auf konventionellem Wege über eine katalytische Hydrierung der entsprechenden Methylester ohne Gegenwart eines Lösungsmittels hergestellt. Die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels im überkritischen bzw. nahe-kritischen, einphasigen Bereich bietet indes den Vorteil einer schnelleren Reaktion. So wird im Europäischen Patent EP 0791041 B1 die Hydrierung von Fettsäuremethylestern zu Fettalkoholen unter Zusatz von Propan zur  
20 Einstellung eines überkritischen Zustandes beschrieben. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht in der Erzeugung einer homogenen Phase im Gegensatz zum klassischen, industriell praktizierten Verfahren im trickle-bed Reaktor mit zwei fluiden Phasen. Durch die Einstellung einer fluiden Phase lassen sich deutlich höhere Raum-Zeit Ausbeuten erzielen. Das überkritische Gemisch, bestehend aus Wasserstoff, Propan, Methanol und Fettalkohol muss jedoch aufgetrennt werden, wobei in der genannten  
25 Druckschrift auf eine Rückführung des Wasserstoffs und des Propans verzichtet wird, welche folglich verloren gehen und den Prozess damit unrentabel machen. Aus **Chem. Eng. News 2001 Dez., S. 17** wird von Häröd für ein solches Verfahren erstmalig eine Abtrennung von H<sub>2</sub> und Propan in einer Kolonne und deren Rückführung als Kreislaufgas nach Entspannung von den Reaktionsbedingungen 250°C und 150 bar vorgeschlagen, die Bedingungen für die Druckstufen werden jedoch nicht angegeben. Diese sind jedoch für die ökonomische Betrachtung ausschlaggebend und entscheiden darüber,  
30 ob das Verfahren realisiert werden kann oder nicht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, in einem Verfahren zur über- bzw. nahekritischen Hydrierung von Fettsäuremethylestern zu den entsprechenden Fettalkoholen einen  
35 Weg aufzuzeigen, auf dem man die anfallenden komprimierten Gemische mit möglichst geringem technischen Aufwand und unter Optimierung der ökonomischen Bedingungen auftrennen kann, ohne dabei die Qualität, insbesondere die Reinheit der erhaltenen Fettalkohole zu mindern.

### Beschreibung der Erfindung

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Trennung von über oder nahekritischen Gasgemischen, enthaltend Wasserstoff, Inertgas, Methanol und Fettalkohole bei Drücken 100 bis 300 bar, welches sich dadurch auszeichnet dass man die komprimierten Gemische in drei Stufen entspannt, wobei der Druckbereich der ersten Stufe zwischen 50 und 150 bar, der Druckbereich der zweiten Stufe bei 10 bis 50 bar und der Druckbereich der dritten Stufe bei 1 bis 10 bar liegt.

10 Der Erfindung liegt die Erkenntnis zu Grunde, dass die Entspannung dreistufig durchzuführen ist und die Druckdifferenz zwischen Reaktionsdruck und Druckniveau der Entspannung gering sein sollte, um die Kosten für die Rekompensation gering zu halten. Andererseits muss aber eine Abtrennung des Fettalkohols und des Methanols vom Wasserstoff/Inertgasgemisch gewährleistet sein. Durch die Analyse der Kosten für die Rückführung von Wasserstoff/Inertgas bei unterschiedlichen Druck- und Tempera-  
15 turniveaus der Druckstufen konnte ein Optimum hinsichtlich technischem Aufwand und Kosten des Verfahrens gefunden werden.

### Durchführung des Verfahrens

20 Die Hydrierung eines Substrates wird üblicherweise in Gegenwart eines Lösungsmittels, vorzugsweise Propan im überkritischen bzw. nahekritischen Bereich durchgeführt. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten erfolgt die Entspannung in der ersten Stufe ("Flash") auf einen Druck zwischen 50 und 150 bar. Dies hat sich als vorteilhaft erwiesen, um die Kompressionskosten im Gesamtprozess gering zu halten. Auf-  
25 grund des zugrunde gelegten Phasengleichgewichts erfolgt eine vollständige Abtrennung des Fettalkohols und Methanols aus dem Reaktionsgemisch, je niedriger der Druck und je höher die Temperatur ist. Die Abtrennung des Fettalkohols sollte bei den vorgegeben Bedingungen vollständig und die des Methanols kann teilweise erfolgen, da ein Anteil bis max. 5 % Methanol im Kreislaufgas für die Reaktion unproblematisch ist. Der Druck in der ersten Trennstufe sollte möglichst nahe an dem Reaktions-  
30 druck liegen, um eine kostenintensive Kompression der Hauptmenge des im Kreislauf gefahrenen Lösungsmittels und überschüssigen Wasserstoffs zu vermeiden. Schon bei einer Entspannung auf 10 bar in der ersten Trennstufe kann ansonsten der gesamte Prozess aufgrund der resultierenden Kompressionskosten unrentabel werden. In der nachfolgenden stufenweisen Entspannung auf die Druckstufen zwischen 10 bis 50 und 1 bis 10 bar erfolgt die Abtrennung des Lösungsmittels und des Methanols.  
35 Das Hydrierprodukt wird zur Aufarbeitung gegeben. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens bestehen zum einen darin, dass man das Inertgas mit dem überschüssigen Wasserstoff rezykliert und zum anderen die rezyklierten Gemische bis zu 5 Mol-% Methanol enthalten.

Weiterhin hat sich erwiesen, dass für einen rentablen Prozess das Einsatzverhältnis der Edukte von hoher Bedeutung ist. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Anteil des Substrates zwischen 1 und 4, insbesondere ca. 2 Mol-% und der Anteil des Wasserstoffs zwischen 10 und 20, insbesondere 12 und 18 Mol-% liegen. Bei zu kleinen Mengen an eingesetztem Substrat ( $< 1$  Mol-%) wird der Prozess bei gegebener Menge an herzustellendem Fettalkohol aufgrund des großen Überschusses an Inertgas/Wasserstoff unrentabel. So werden beispielsweise für die Herstellung von 20000 Jahrestonnen Fettalkohol bei einem Einsatzverhältnis Propan/H<sub>2</sub>/Fettsäuremethylester von 85/12/3 Mol-% 9300 kg/h Propan benötigt. Bei einem Einsatzverhältnis von 200/60/1 müssen aber zur Herstellung der gleichen Menge Fettalkohol schon 74000 kg/h Propan komprimiert und rezykliert werden. Dies bedeutet, dass für einen ökonomischen arbeitenden Prozess die Menge an Substrat möglichst hoch sein sollte, um die zu rezyklierende Menge Propan gering zu halten.

Für die einzusetzende Menge Wasserstoff hat sich durch Berechnung der thermodynamischen Parameter ergeben, dass eine Erhöhung des Anteils von Wasserstoff im Einsatzgemisch, die Abtrennung des Fettalkohols in der ersten Druckstufe erleichtert. Die Löslichkeit des Fettalkohols im Propan/Wasserstoffgemisch nimmt also mit zunehmendem Wasserstoffanteil ab. Deshalb ist ein Wasserstoffanteil von 10 bis 20 Mol-% für eine vollständige Abtrennung des Fettalkohols aus dem Reaktionsgemisch von besonderem Vorteil.

## Beispiele

In einer Anlage zur Hydrierung von Fettsäuremethylestern, wie sie in der EP 0791041 B1 beschrieben wird, wurde Kokosfettsäuremethylester bei 250 °C und 150 bar in Gegenwart eines handelsüblichen Kupfer/Zink-Katalysators zu dem entsprechenden Fettalkohol hydriert. Ein Fließschema der Anlage ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Das Einsatzverhältnis Propan/Wasserstoff/Methylester betrug 85 : 12 : 3 Gewichtsteile. Unter Annahme einer Laufzeit von 8.000 h/a wurden für verschiedene Entspannungsstufen die Energiemenge für die erforderliche Kompression sowie der Verlust an Propan kalkuliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Beispiele 1 und 2 sind erfindungsgemäß, Beispiel V1 dient zum Vergleich.

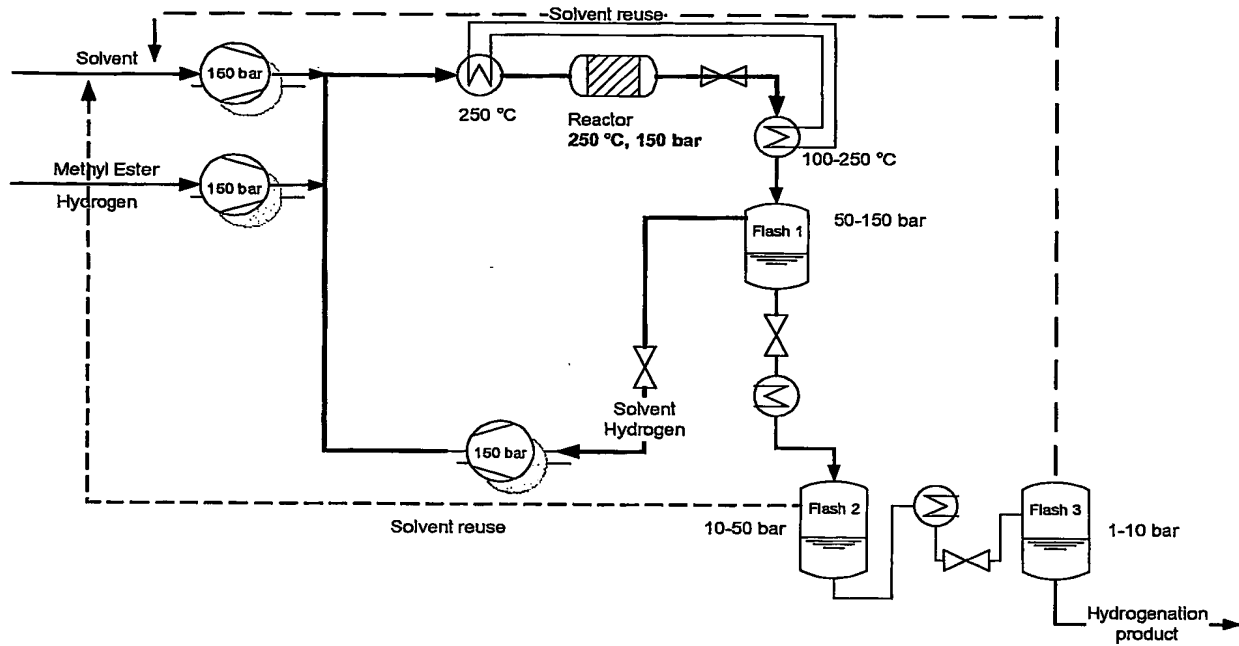
**Tabelle 1**  
**Energieverbrauch und Propanverlust**

Bsp.	Druckstufen [bar]	Energiekompression [MW/a]	Propanverlust [kg/a]
1	1. Stufe : 100 bar 2. Stufe : 10 bar 3. Stufe : 1 bar	2.541	344.000
2	1. Stufe : 50 bar 2. Stufe : 10 bar 3. Stufe : 1 bar	2.222	416.000
V1	1. Stufe : 10 bar 2. Stufe : 1 bar	10.224	120.000

Die Ergebnisse zeigen, dass im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlich weniger Energie zur Rekompensation erforderlich ist, auch wenn die Verluste an Inertgas deutlich höher sind. berücksichtigt man jedoch, dass die Einsatzkosten für 100 kWh Energie durchschnittlich 10mal höher liegen als der Preis für 1 kg Propan, so wird deutlich, dass das erfindungsgemäße Verfahren hinsichtlich seiner ökonomischen Bedingungen deutlich günstiger arbeitet.

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Trennung von über- oder nahekritischen Gasgemischen, enthaltend Wasserstoff, Inertgas, Methanol und Fettalkohole bei Drücken von 100 bis 300 bar, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die komprimierten Gemische in drei Stufen entspannt, wobei der Druckbereich der ersten Stufe zwischen 50 und 150 bar, der Druckbereich der zweiten Stufe bei 10 bis 50 bar und der Druckbereich der dritten Stufe bei 1 bis 10 bar liegt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gemische aus der Hydrierung von Fettsäuremethylestern zu Fettalkoholen stammen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gemische als Inertgas Propan enthalten.
- 15 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Inertgas mit dem überschüssigen Wasserstoff rezykliert wird.
- 20 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die rezyklierten Gemische bis zu 5 Mol-% Methanol enthalten.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gemische 1 bis 4 Mol-% Fettalkohole enthalten.
- 25 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gemische 10 bis 20 Mol-% Wasserstoff enthalten.



### Abbildung 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03433

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 791 041 B (POUL MOELLER LEDELSE OG INGEN ;HAERROED MAGNUS (SE)) 11 April 2001 (2001-04-11) cited in the application the whole document	1-7
Y	WO 95 22591 A (DEGUSSA ;PANSTER PETER (DE); BANKMANN MARTIN (DE); BRAND REINHOLD) 24 August 1995 (1995-08-24) page 10 -/-	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2003

Date of mailing of the international search report

28/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.  
PCT/EP 03/03433

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198549 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 1985-307674 XP002247331 &amp; JP 60 214757 A (JGC CORP), 28 October 1985 (1985-10-28) abstract</p>	1-7
A	<p>US 4 714 791 A (INADA SHOSHICHIRO ET AL) 22 December 1987 (1987-12-22) column 4, line 51 - column 5, line 10 column 2, line 24 - line 30</p>	1-7
A	<p>US 4 568 653 A (KUMMER RUDOLF ET AL) 4 February 1986 (1986-02-04) column 4, line 44 - line 48</p>	1-7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03433

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0791041	B	27-08-1997	SE 504029 C2	21-10-1996
			AT 200512 T	15-04-2001
			AU 694929 B2	06-08-1998
			AU 2942095 A	25-01-1996
			BR 9508217 A	27-04-1999
			DE 69520686 D1	17-05-2001
			DE 69520686 T2	22-11-2001
			DK 791041 T3	06-08-2001
			EP 0791041 A1	27-08-1997
			FI 970001 A	02-01-1997
			JP 10505367 T	26-05-1998
			NO 965533 A	28-02-1997
			PL 317994 A1	12-05-1997
			US 6265596 B1	24-07-2001
			US 5962711 A	05-10-1999
			CA 2194140 A1	18-01-1996
			CN 1157007 A , B	13-08-1997
			CZ 9603714 A3	14-05-1997
			DE 29522355 U1	23-05-2002
			ES 2159319 T3	01-10-2001
			HU 76040 A2	30-06-1997
			PT 791041 T	30-10-2001
			SE 9402362 A	02-01-1996
			WO 9601304 A1	18-01-1996
WO 9522591	A	24-08-1995	DE 4405029 A1	24-08-1995
			US 5734070 A	31-03-1998
			AU 677900 B2	08-05-1997
			AU 1808295 A	04-09-1995
			BR 9506806 A	30-09-1997
			CA 2182781 A1	24-08-1995
			CN 1140465 A	15-01-1997
			DE 59504267 D1	24-12-1998
			DK 745116 T3	02-08-1999
			WO 9522591 A1	24-08-1995
			EP 0745116 A1	04-12-1996
			ES 2126884 T3	01-04-1999
			JP 9509440 T	22-09-1997
			PL 315969 A1	23-12-1996
JP 60214757	A	28-10-1985	JP 1037387 B	07-08-1989
			JP 1561383 C	31-05-1990
US 4714791	A	22-12-1987	JP 1006176 B	02-02-1989
			JP 1523858 C	12-10-1989
			JP 62089637 A	24-04-1987
			AU 562472 B2	11-06-1987
			AU 5790586 A	08-01-1987
			BR 8602469 A	27-01-1987
			PH 22497 A	12-09-1988
			ZA 8603707 A	27-01-1988
US 4568653	A	04-02-1986	DE 2833469 A1	07-02-1980
			DE 2961444 D1	28-01-1982
			EP 0008024 A1	20-02-1980
			JP 1398525 C	07-09-1987
			JP 55020790 A	14-02-1980
			JP 62001376 B	13-01-1987

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03433

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07C29/76		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C C11C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 791 041 B (POUL MOELLER LEDELSES OG INGEN ;HAERROED MAGNUS (SE)) 11. April 2001 (2001-04-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7
Y	WO 95 22591 A (DEGUSSA ;PANSTER PETER (DE); BANKMANN MARTIN (DE); BRAND REINHOLD) 24. August 1995 (1995-08-24) Seite 10	1-7
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span>----</span> <span>----</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: center;"> <span>---/---</span> </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen                 </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                 </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Juli 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/07/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Seufert, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03433

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198549  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E16, AN 1985-307674  XP002247331  &amp; JP 60 214757 A (JGC CORP),  28. Oktober 1985 (1985-10-28)  Zusammenfassung</p>	1-7
A	<p>US 4 714 791 A (INADA SHOSHICHIRO ET AL)  22. Dezember 1987 (1987-12-22)  Spalte 4, Zeile 51 - Spalte 5, Zeile 10  Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 30</p>	1-7
A	<p>US 4 568 653 A (KUMMER RUDOLF ET AL)  4. Februar 1986 (1986-02-04)  Spalte 4, Zeile 44 - Zeile 48</p>	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen für dieselbe Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/03433

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0791041	B	27-08-1997	SE 504029 C2	21-10-1996
			AT 200512 T	15-04-2001
			AU 694929 B2	06-08-1998
			AU 2942095 A	25-01-1996
			BR 9508217 A	27-04-1999
			DE 69520686 D1	17-05-2001
			DE 69520686 T2	22-11-2001
			DK 791041 T3	06-08-2001
			EP 0791041 A1	27-08-1997
			FI 970001 A	02-01-1997
			JP 10505367 T	26-05-1998
			NO 965533 A	28-02-1997
			PL 317994 A1	12-05-1997
			US 6265596 B1	24-07-2001
			US 5962711 A	05-10-1999
			CA 2194140 A1	18-01-1996
			CN 1157007 A ,B	13-08-1997
			CZ 9603714 A3	14-05-1997
			DE 29522355 U1	23-05-2002
			ES 2159319 T3	01-10-2001
			HU 76040 A2	30-06-1997
			PT 791041 T	30-10-2001
			SE 9402362 A	02-01-1996
			WO 9601304 A1	18-01-1996
WO 9522591	A	24-08-1995	DE 4405029 A1	24-08-1995
			US 5734070 A	31-03-1998
			AU 677900 B2	08-05-1997
			AU 1808295 A	04-09-1995
			BR 9506806 A	30-09-1997
			CA 2182781 A1	24-08-1995
			CN 1140465 A	15-01-1997
			DE 59504267 D1	24-12-1998
			DK 745116 T3	02-08-1999
			WO 9522591 A1	24-08-1995
			EP 0745116 A1	04-12-1996
			ES 2126884 T3	01-04-1999
			JP 9509440 T	22-09-1997
			PL 315969 A1	23-12-1996
JP 60214757	A	28-10-1985	JP 1037387 B	07-08-1989
			JP 1561383 C	31-05-1990
US 4714791	A	22-12-1987	JP 1006176 B	02-02-1989
			JP 1523858 C	12-10-1989
			JP 62089637 A	24-04-1987
			AU 562472 B2	11-06-1987
			AU 5790586 A	08-01-1987
			BR 8602469 A	27-01-1987
			PH 22497 A	12-09-1988
			ZA 8603707 A	27-01-1988
US 4568653	A	04-02-1986	DE 2833469 A1	07-02-1980
			DE 2961444 D1	28-01-1982
			EP 0008024 A1	20-02-1980
			JP 1398525 C	07-09-1987
			JP 55020790 A	14-02-1980
			JP 62001376 B	13-01-1987